

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-086227

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C01B 33/12

(21)Application number : 10-261369

(71)Applicant : NIPPON AEROSIL CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1998

(72)Inventor : SHIBAZAKI TAKEYOSHI  
KONNO KAZUHISA  
KINO HIROKUNI**(54) NANOPARTICULATE SILICON DIOXIDE AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain nanoparticulate silicon dioxide having a specified BET specific surface area, excellent in mechanical strength and transparency and optimum for use as a filler which requires high thixotropy by thermally decomposing a volatile silicon compound at a high temperature in a flame generated by burning a gaseous mixture of a combustible gas and oxygen.

**SOLUTION:** A volatile silicon compound is thermally decomposed at 1,000–2,100° C in a flame generated by burning a gaseous mixture of a combustible gas containing 2.5–3.5 mol equiv. oxygen and 1.5–3.5 mol equiv. hydrogen, based on 1 mol equiv. volatile silicon compound and oxygen to produce the objective nanoparticulate silicon dioxide having  $\geq 350$  m<sup>2</sup>/g BET specific surface area, a BET to CTAB specific area ratio of 0.6–1.1, 1–20 nm number average primary particle diameter, 0.1–1.0 ml/g void volume measured with a mercury porosimeter and 350–600 ml/100 g linseed oil absorption. SiH<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> or CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> is suitable for use as the raw material silicon compound.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

13.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86227

(P2000-86227A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 1 B 33/12

識別記号

F I

C 0 1 B 33/12

テマコード (参考)

Z 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-261369

(22) 出願日

平成10年9月16日 (1998.9.16)

(71) 出願人 390018740

日本アエロジル株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

(72) 発明者 柴崎 武義

三重県四日市市三旧町3番地 日本アエロ

ジル株式会社四日市工場内

(72) 発明者 今野 和久

三重県四日市市三旧町3番地 日本アエロ

ジル株式会社四日市工場内

(74) 代理人 100081086

弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微粒子状二酸化珪素とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度および透明性に優れた充填材として用いられる超微粒子状二酸化珪素の提供。

【解決手段】 BET比表面積350m<sup>2</sup>/g以上の超微粒子領域の二酸化珪素粉末であって、BET/CTAB比表面積比0.6~1.1、数平均一次粒子径1~20nm、水銀ポロシメータによる空隙量0.1~1.0ml/g、アマニ油吸油量350~600ml/100gであることを特徴とする超微粒子状二酸化珪素。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET比表面積 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以上の超微粒子領域の二酸化珪素粉末であって、BET/CTAB比表面積比 $0.6\sim 1.1$ 、数平均一次粒子径 $1\sim 20\text{nm}$ 、水銀ポロシメータによる間隙量 $0.1\sim 1.0\text{ml/g}$ 、アマニ油吸油量 $350\sim 600\text{ml}/100\text{g}$ であることを特徴とする超微粒子状二酸化珪素。

【請求項2】 BET比表面積 $350\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 、BET/CTAB比表面積比 $0.75\sim 1.0$ 、数平均一次粒子径 $1\sim 6\text{nm}$ 、水銀ポロシメータによる間隙量 $0.1\sim 0.7\text{ml/g}$ である請求項1に記載の超微粒子状二酸化珪素。

【請求項3】 揮発性珪素化合物を、可燃ガスおよび酸素の混合ガスと共に燃焼させた火炎中で $1000\sim 2100^\circ\text{C}$ の高温で加熱分解する製造方法において、揮発性珪素化合物1モル当量に対する混合ガス中の酸素のモル当量を $2.5\sim 3.5$ 、水素のモル当量を $1.5\sim 3.5$ に制御することを特徴とする超微粒子状二酸化珪素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、揮発性珪素化合物を火炎中で高温分解して得られる超微粒子状二酸化珪素に関する。本発明の超微粒子状二酸化珪素は、透明性や機械強度が要求される加熱硬化型シリコンゴム、液状シリコンゴム、あるいは特に高い透明性が要求されるゴム、あるいは透明性と共に高いチキソトロピー性が要求されるゲルコート用不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ接着剤などの充填材として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】煙霧シリカ（フュームドシリカ）を水中に分散して $1200^\circ\text{C}$ 以下で加熱処理することによって非多孔性シリカを製造できることが知られている。しかし、このような方法によって得られるシリカ粒子は平均一次粒子径が約 $3\sim 1000$ 、BET比表面積は約 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、これよりも微細なシリカ粉末を得ることは難しい。また、微細なシリカ粉末の製造方法として、BET/CTAB比表面積比 $0.8\sim 1.1$ のシリカ粉末を製造する方法が知られている（特開平7-172815号）。しかし、この製法は珪酸アルカリを原料とするいわゆる湿式プロセスであり、製造されるものは沈降珪酸と称されるシリカであって、原料に起因するアルカリ金属を微量随伴していること、およびフリーシラノール基密度等の特性がフュームドシリカとは異なるため、上記樹脂組成物に充填材等として用いた場合、フュームドシリカと同様の効果を得るのが難しい。

【0003】以上のような湿式製法に対して、ハロゲン化珪素を火炎中で加水分解することにより微細な二酸化珪素粉末を製造する乾式製造もかなり以前から実施されている。この場合、水を形成しつつ燃焼するガス、例え

ば、水素またはメタン等と酸素ないし空気を、ハロゲン化珪素と均一に混合して火炎中で加水分解させることが有利であることも知られている（特公昭36-3359号）。このようにして製造された超微粒子状二酸化珪素の粒子の大きさはBET比表面積で概ね $50\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0004】ところで、一般にBET比表面積が概ね $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下の領域では、この値が粒子の幾何学的な大きさを代表していると考えられているが、BET比表面積がこの値よりも大きくなると、BET比表面積値が必ずしも粒子の大きさを代表しないようになる。すなわち、BET比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ を上回る領域では、一次粒子表面に存在する細孔の影響でBET比表面積が大きくなり、BET比表面積では一次粒子の大きさを正確に把握できない問題がある。

## 【0005】

【発明の解決課題】このように、超微粒子状のシリカについてはBET比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ を上回る領域ではBET比表面積に代わる指標が必要であり、従来、BET比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上であっても、実際の粒子径はBET比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ のものと殆ど変わらず、このため、機械的強度や高い透明性、あるいは高いチキソトロピー性が要求される充填材として超微粒子状の二酸化珪素粉末を用いた場合、従来のBET比表面積による粒子径では必ずしも所望の効果が得られない場合があった。

【0006】本発明は、従来の超微粒子状二酸化珪素における上記問題を解決したものであって、機械的強度や透明性に優れ、高いチキソトロピー性が要求される充填材として最適な超微粒子状二酸化珪素粉末を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決する手段】すなわち本発明は、(1)BET比表面積 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以上の超微粒子領域の二酸化珪素粉末であって、BET/CTAB比表面積比 $0.6\sim 1.1$ 、数平均一次粒子径 $1\sim 20\text{nm}$ 、水銀ポロシメータによる間隙量 $0.1\sim 1.0\text{ml/g}$ 、アマニ油吸油量 $350\sim 600\text{ml}/100\text{g}$ であることを特徴とする超微粒子状二酸化珪素に関する。本発明は、(2)BET比表面積 $350\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 、BET/CTAB比表面積比 $0.75\sim 1.0$ 、数平均一次粒子径 $1\sim 6\text{nm}$ 、水銀ポロシメータによる間隙量 $0.1\sim 0.7\text{ml/g}$ である超微粒子状二酸化珪素を含む。更に本発明は、(3)揮発性珪素化合物を、可燃ガスおよび酸素の混合ガスと共に燃焼させた火炎中で $1000\sim 2100^\circ\text{C}$ の高温で加熱分解する製造方法において、揮発性珪素化合物1モル当量に対する混合ガス中の酸素のモル当量を $2.5\sim 3.5$ 、水素のモル当量を $1.5\sim 3.5$ に制御することを特徴とする超微粒子状二酸化珪素の製造方法に関する。

## 【0008】

【発明の実施形態】本発明の二酸化珪素(シリカ)は、BET比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、BET/CTAB比表面積比 $0.6\sim 1.1$ 、数平均一次粒子径 $1\sim 20\text{ nm}$ 、水銀ポロシメータによる間隙量 $0.1\sim 1.0\text{ ml/g}$ 、およびアマニ油吸油量 $350\sim 600\text{ ml}/100\text{ g}$ であることを特徴とする超微粒子状の二酸化珪素である。なお、ここで超微粒子状とはBET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを云う。

【0009】このような超微粒子状のシリカは、そのBET比表面積とCTAB比表面積との関係を見ると、BET比表面積が $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲では両者は正の相関を示すが、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ を超える範囲では、BET比表面積とCTAB比表面積とはリニアな関係を示さない。

【0010】CTAB法はCTAB(臭化セチルトリメチルアンモニウム)のシリカ粒子への吸着量で比表面積を測定する方法であり、一方、BET法は窒素吸着量によって比表面積を測定する方法であるが、BET法では窒素分子量が小さいのでシリカ粒子表面の細孔にも吸着するのに対し、CTABは分子量が大きいためにシリカ粒子表面の細孔内には吸着されない。従って、BET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の超微粒子領域において、BET比表面積とCTAB比表面積との相関が失われるのは、この領域において一次粒子表面に細孔が形成されるためにBET比表面積が増加するのに対して、CTAB比表面積はこの影響を受けないためであると考えられる。

【0011】そこで本発明は、BET比表面積とCTAB比表面積との比を把握し、この比表面積比が一定範囲になるように両比表面積を制御した。両比表面積の比を上記範囲に制御することにより、一次粒子表面に発生する細孔の影響を排除して正確な粒子径を把握することができる。以上のことから、本発明の二酸化珪素は、BET比表面積 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $350\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET/CTAB比表面積比 $0.6\sim 1.1$ 、好ましくは $0.75\sim 1.0$ に制御される。

【0012】超微粒子状二酸化珪素を充填材として用いた場合、高い透明性を得るにはBET比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の超微細粉末であるものが好ましい。また、BET/CTAB比表面積比が $0.6$ 未満あるいは $1.1$ 以上では一次粒子表面の細孔などの影響が大きく、BET比表面積値が一次粒子の粒子径を正確に反映していないものになる。

【0013】さらに、本発明の二酸化珪素の数平均一次粒子径は $1\sim 20\text{ nm}$ の範囲である。粒子径が小さい程、ポリマー中に分散させた場合に高い透明性と機械強度が得られるが、一方で極超微細粒子の製造は困難であり、現実的な製造手法で所定の特性を得るため上記範囲とする。好ましくは $1\sim 6\text{ nm}$ の範囲である。また、水銀ポロシメータによる間隙量 $0.1\sim 1.0\text{ ml/g}$ 、好ましくは

$0.1\sim 0.7\text{ ml/g}$ である。なお、水銀ポロシメータによる計測値は粒子表面の細孔容量に対応するものである。細孔容量を一定範囲に低減することにより水分の吸着量を最小に止めることができ、また、表面活性を高めることができる。また、これにより、ポリマー強度を向上させることも可能になる。さらにまた、本発明においては、アマニ油吸油量を $350\sim 600\text{ ml}/100\text{ g}$ の範囲とし得ることが大きな特長となっている。すなわち、アマニ油の吸油量は、ポリマー中に分散されたシリカ粒子のストラクチャーと密接な関係にあり、吸油量が高いとより高度なストラクチャーが形成され、より大きな補強効果及びより高い増粘性が実現できる。BET比表面積値の $200\sim 380\text{ m}^2/\text{g}$ の従来品では、アマニ油吸油量は $200\sim 300\text{ ml}/100\text{ g}$ 程度であり、本発明ではこれ以上の吸油量を達成することにより高い機械強度の付与を可能とした。

【0014】本発明の超微粒子状二酸化珪素は、揮発性珪素化合物を原料とし、これを可燃ガスおよび酸素を含有する混合ガスと共にバーナーに供給して燃焼させた火炎中で $1000\sim 2100^\circ\text{C}$ の高温で加熱分解することにより得られる。原料となる揮発性珪素化合物としては、例えば、揮発性のハロゲン化珪素化合物が適当である。具体的には、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、アルコキシシラン類等が挙げられる。また可燃ガスおよび酸素を含有する混合ガスは水を形成するものが好ましく、水素やメタン、ブタンなどガスなどが適当であり、酸素含有ガスとしては酸素、空気等が用いられる。

【0015】揮発性珪素化合物と混合ガスの量比は、揮発性珪素化合物のモル当量を1モル当量として、酸素および可燃性ガスである水素を含む混合ガス中の酸素のモル当量を $2.5\sim 3.5$ および水素のモル当量を $1.5\sim 3.5$ の範囲に調整する。なお、ここで、酸素と水素についてのモル当量とは、各原料化合物(揮発性珪素化合物)と反応する化学量論的な当量を指している。また、メタン等の炭化水素燃料を用いる場合は、水素換算のモル当量を指す。上記定義から明らかなように、本来、シリカ生成反応には原料1モルに対し水素、酸素各1モル当量を用いればよいが、本発明では後者を過剰量用いることにより、反応混合物中の固体/気体比を小さくし、これにより固体(シリカ)粒子間の衝突を少なくして溶融による粒子成長を抑制し、よって超微粒子シリカを得ることに成功したものである。特に上記に限定する範囲内で水素、酸素混合ガスを用いることにより、BET比表面積 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ、BET/CTAB比表面積比 $0.6\sim 1.1$ 、数平均一次粒子径 $1\sim 20\text{ nm}$ 、水銀ポロシメータによる間隙量 $0.1\sim 1.0\text{ ml/g}$ 、アマニ油吸油量 $350\sim 600\text{ ml}/100\text{ g}$ の超微粒子状の二酸化

珪素が得られる。

#### 【0016】

【実施例および比較例】以下に本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、各例において得られた二酸化珪素の物性は以下の方法によって測定した。

(1) BET比表面積：柴田科学器械工業株式会社製、迅速表面積測定装置SA1100型によって測定。

(2) 間隙量：ドイツ工業標準規格(DIN 66133)に従い水銀ポロシメータ法により測定。

(3) CTAB比表面積：米国材料試験協会規格(ASTM D3324-92、D3765-92)に従いアトマスト社製光電式濁度自動滴定装置を用いて測定。

(4) アマニ油吸油量：フロンテックス株式会社製吸油量測定装置S410Bを用いて測定。

#### 【0017】実施例1

揮発性珪素化合物として四塩化珪素( $\text{SiCl}_4$ ) 1.0モル当量を、約60℃に予熱した酸素と水素の混合ガス(酸素2.69当量、水素1.60モル当量)と共にバーナーに供給し、燃焼(1600℃)させて微粒子状のシリカを捕集した。このシリカの数平均一次粒子径は5nmであり、BET比表面積は380 $\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表面積は425 $\text{m}^2/\text{g}$ 、従ってBET/CTAB比表面積比は0.89であった。また、水銀ポロシメータによる間隙量は0.4ml/g、アマニ油吸油量は382ml/100gであった。

#### 【0018】実施例2

混合ガスの酸素および水素の濃度を、酸素3.46モル当量、水素1.62モル当量とした他は実施例1と同様にして微粒子状のシリカを得た。このシリカの数平均一次粒子径は3nmであり、BET比表面積は498 $\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表面積は504 $\text{m}^2/\text{g}$ 、従ってBET/CTAB比表面積比は0.99であった。また、水銀ポロシメータによる間隙量は0.6ml/g、アマニ油吸油量は460ml/100gであった。

#### 【0019】実施例3、4

混合ガスの酸素および水素の濃度を、酸素2.60モル当量、3.40モル当量および水素3.50モル当量とした他は実施例1と同様にして微粒子状のシリカを得た。このシリカの数平均一次粒子径、BET比表面積、CTAB比表面積およびBET/CTAB比表面積比、また、水銀ポロシメータによる間隙量、アマニ油吸油量はそれぞれ表1に示すとおりであった。

#### 【0020】比較例1

混合ガスの酸素および水素の濃度を、酸素3.36モル当量、水素2.0モル当量とした他は実施例1と同様にして微粒子状のシリカを得た。このシリカの数平均一次

粒子径は8nmであり、BET比表面積は395 $\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表面積は392 $\text{m}^2/\text{g}$ 、従ってBET/CTAB比表面積比は1.01であった。また、水銀ポロシメータによる間隙量は1.3ml/g、アマニ油吸油量は320ml/100gであった。

#### 【0021】比較例2

混合ガスの酸素および水素の濃度を、酸素2.46モル当量、水素1.16モル当量とした他は実施例1と同様にして微粒子状のシリカを得た。このシリカの数平均一次粒子径は8nmであり、BET比表面積は500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表面積は396 $\text{m}^2/\text{g}$ 、従ってBET/CTAB比表面積比は1.26であった。また、水銀ポロシメータによる間隙量は1.7ml/g、アマニ油吸油量は318ml/100gであった。

#### 【0022】ポリマー特性

実施例1～4、比較例1～2、および市販のシリカ微粉末(日本アエロジル株式会社製：商品名 200 300 380)をシリコーンゴムに充填し、その補強効果と透明性を評価した。シリコーンゴムとしてはビニル基含有シリコーンポリマー(バイエル社試供品、商品名：V S)を用い、その100部に上記シリカ粉末40部、両末端OHジメチルポリシロキサン7.6部を加え、ニーダーにて常温で均一に混練した後、150℃まで混練温度を上昇させてから更に1時間混練した。冷却後、2、4ジクロロベンゾイルパーオキサイド(50%シリコーンオイル)1%を添加し、二本ロールにて均一に混合した。120℃にて10分間プレス加硫を行い、2mm厚のゴムシートを調製して透明性及び機械強度を測定した。透明性は、赤色光(700nm)を上記ゴムシートに照射しその透過率を計測(日本分光(株)製V-570分光光度計により測定)して評価した。

【0023】表1に実施例、比較例で得たシリカおよび市販のシリカの特性値を示した。また、上記シリカを充填したゴムの評価結果を表2に示した。上記結果に示すように、混合ガスの酸素および水素のモル当量を制御した実施例1～4のシリカ粉末は何れも目的の比表面積、平均粒子径および吸油量を有しており、シリコーンゴムに充填した場合に、高い透過率(74.6～90.1%)を示し、引張強度および引裂強度が格段に大きい。一方、所望の物性値から外れる比較例1、2および市販のシリカ粉末を用いたものは、何れも透過率が本実施例よりも低く、機械的強度も低い。

#### 【0024】

#### 【表1】

表1: 微粒子状二酸化珪素の特性値

	実 施 例				比 較 例		市 販 品		
	1	2	3	4	1	2	AE200	AE300	AL380
混合ガス									
酸素*	2.69	3.46	2.60	3.40	3.36	2.46	—	—	—
水素*	1.60	1.62	3.50	3.50	2.0	1.16			
BET値(m <sup>2</sup> /g)	380	498	396	537	395	500	202	298	378
GrAB値(m <sup>2</sup> /g)	425	504	485	888	392	398	310	375	368
DEI/CTAH	0.89	0.99	0.85	0.78	1.01	1.26	0.65	0.79	1.03
粒子径nm	5	3	5	2	8	8	12	8	9
間隙量**(ml/g)	0.4	0.6	0.2	0.4	1.3	1.26	0.3	0.4	1.2
吸油量(ml/100g)	382	480	412	578	320	318	220	292	298

(注)\* :混合ガス中の酸素、水素のモル当量

\*\* :水銀ポロシメータによる間隙量

AE200,AE300,AE380: アエロシル200、アエロシル300、アエロシル380

【表2】

表2: シリコンゴム評価結果

	実 施 例				比 較 例		市 販 品		
	1	2	3	4	1	2	AE200	AE300	AE380
硬度	58	70	66	78	51	53	46	50	47
伸び率(%)	472	420	431	388	425	430	580	432	482
引張強度	103.1	105.2	104.0	112.9	94.6	90.5	69.2	74.1	89.9
引裂強度	18.4	24.6	22.6	33.4	11.6	15.8	7.1	8.0	16.9
透過率(%)	74.6	82.3	80.2	90.1	70.5	70.2	62.4	68.0	71.5

(注) 引張強度の単位はkgf/cm<sup>2</sup>、引裂強度の単位はkgf/cm

透過率%: 2mmのフィルムサンプルを分光光度計(日本分光V-570)を用い、700nmで測定

【0025】

【0026】

【発明の効果】本発明の超微粒子状二酸化珪素は透明性や機械的強度が要求される各種の樹脂組成物、例えば、各種シリコンゴムや各種不飽和ポリエステル樹脂、エ

ポキシ樹脂接着剤などの充填材として最適であり、優れた機械的強度と透明性を示し、また高いチキソトロピー性を発揮することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 城野 博州

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ  
ジル株式会社四日市工場内

Fターム(参考) 4G072 AA25 AA28 BB05 CC16 GG01  
GG03 HH04 HH06 HH07 HH09  
HH29 HH30 JJ03 LL01 MM01  
RR03 RR11 TT01 TT05 TT06  
TT09 TT11 UU08 UU09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**